Ueber die Derivate
des
Dimethylalloxans.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON DER
PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
GENEHMIGT UND
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN
AM 14. JUNI 1894
VON

Walter Techow
aus Ortelsburg.

Herr cand. phil. A. Schander.
„ cand. phil. H. Heller.
„ Dr. phil. H. Plehn.

BERLIN
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

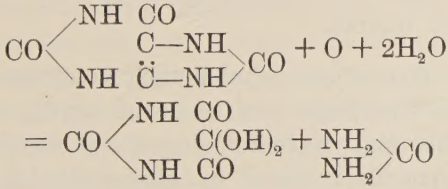
Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0062

Zu den Verbindungen, welche in gleicher Weise in physiologischer wie chemischer Beziehung Interesse erwecken, gehören die Harnsäure und die mit ihr verwandten sauerstoffärmeren Basen des Tier- und Pflanzenkörpers, das Xanthin, Theobromin und Caffeïn. Die Frage nach der Konstitution dieser Körper blieb lange Zeit ungelöst. Erst den Untersuchungen Emil Fischers aus den Jahren 1882 und 1884 gelang es, das Dunkel, welches auf dem noch fast unbetretenen Gebiet des Xanthins und seiner Homologen lag, zu lichten und die Konstitution der Harnsäure durch das Studium ihrer Methylderivate endgültig festzustellen.

Einen wichtigen Anhaltspunkt in dieser Konstitutionsbestimmung boten die Produkte der Spaltung, welche die Harnsäure unter dem Einfluss oxydierender Mittel erleidet. Sie zerfällt dabei in Alloxan und Harnstoff, entsprechend folgendem Schema:



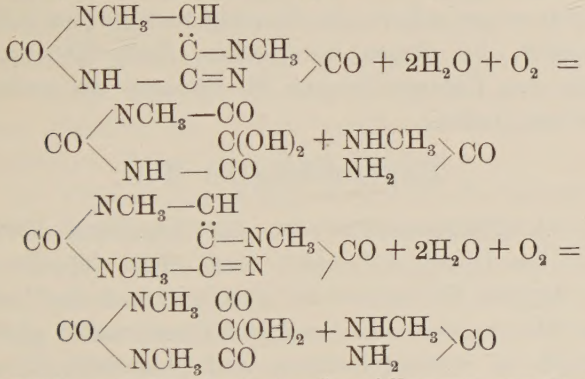
Diese Spaltung ist schon lange bekannt und das Alloxan gehört zu den am frühesten entdeckten Abbauprodukten der Harnsäure. Es ist bereits im Jahre 1817 von Brugnatelli dargestellt, aber erst 1837 von Liebig und Wöhler eingehender untersucht worden. Seine Konstitution selbst ergiebt sich aus der Spaltung, welche es durch kochende Alkalien erleidet. Es zerfällt dabei in Harnstoff und Mesoxalsäure und ist somit als ein cyklisches Ureid derselben zu betrachten.

$$CO\begin{cases} NH\ CO \\ \quad\ C(OH)_2 \\ NH\ CO \end{cases} + 2H_2O = CO\begin{cases} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} COOH \\ C(OH)_2 \\ COOH \end{matrix}$$

Der Ketoncharakter der Karbonylgruppe in der Mesoxalsäure ist im Alloxan unverändert geblieben und befähigt es, Additionsprodukte mit Hydroxylamin, Phenylhydazin und schweflichsauren Alkalien zu bilden. Durch stufenweise Reduktion desselben sehr beweglichen Ketonsauerstoffs, durch Austausch gegen Halogen, sowie durch Kondensationen und verschiedenfache Umsetzungen entstehen ferner eine grosse Anzahl von Derivaten des Alloxans. Als Abkömmlinge dieses merkwürdigen sechsgliedrigen Ringes, sowie durch die stark sauren Eigenschaften, welche sie fast alle infolge der Anwesenheit der Imidgruppen und durch den acificierenden Einfluss der Sauerstoffatome besitzen, erwecken sie lebhaftes Interesse. Ihre Entdeckung hat wesentlich dazu beigetragen, das Verständnis der ganzen Gruppe zu fördern.

Der Harnsäure sehr ähnlich konstituiert ist das Xanthin. Wie diese wird es durch oxydierende Mittel in Alloxan und Harnstoff gespalten, während Theobromin dementsprechend in Monomethylalloxan und

Monomethylharnstoff, Caffeïn in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff zerfallen, gemäss folgendem Schema:



Während die Derivate des Alloxans genau bekannt sind, waren die der methylierten Alloxane bisher noch gar nicht untersucht. Da jedoch der Eintritt von Methylgruppen die Eigenschaften des Moleküls gewöhnlich wesentlich verändert, so erschien es von Interesse, auch sie einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Die nachfolgende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor E. Fischer unternommen. Ihr Zweck war, eine genauere Kenntnis der Derivate des Dimethylalloxans herbeizuführen.

Was den Gang der Untersuchung anbetrifft, so wurden zunächst die niederen Reduktionsstufen des Dimethylalloxans, die Dimethyldialursäure und die Dimethylbarbitursäure dargestellt, dann die Dimethylanaloga zu den teils von Liebig und Wöhler, teils von Baeyer entdeckten Alloxanderivaten untersucht. Nebenher gingen Versuche, von dem Dimethylalloxan selbst ausgehend, zu den von Behrend hergestellten Uracylverbindungen zu gelangen, in der Hoffnung, dass die

Dimethylreihe sich einer derartigen Umwandlung des gesättigten Alloxanringes in einen ungesättigten geneigter zeigen würde, als die nicht methylierten Alloxanderivate, bei denen eine solche Ueberführung sich nach den Untersuchungen E. Fischers als unmöglich erwiesen hatte.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche war das Dimethylalloxan. Man erhält dasselbe nach der Angabe E. Fischers bei der Oxydation des Caffeïns mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, wobei glatt ein Zerfall in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff stattfindet.

Man verfährt folgendermassen (Annalen 215, Seite 252):

„Zu einer Lösung von 15 Teilen Caffeïn in 20 Teilen Salzsäure (sp. Gewicht 1,19) und 45 Teilen Wasser giebt man bei einer Temperatur von etwa 50° chlorsaures Kali in kleinen Mengen zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Niederschlag von Chlorcaffeïn ab. Man fährt dann unter zeitweisem gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Schütteln mit dem Zusatz von Kaliumchlorat fort, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Operation dauert etwa 1—2 Stunden und erfordert 7 Teile Kaliumchlorat."

Zur Gewinnung des Dimethylalloxans aus dieser Lösung führt man dasselbe zunächst in die fast unlösliche Amalinsäure über. Nach der Angabe Fischers verdünnt man zu diesem Zwecke die salzsaure Lösung mit dem gleichen Volum Wasser, zerstört das überschüssige Chlor durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure und leitet Schwefelwasserstoff bis zur

Sättigung ein: „Hierbei scheidet sich die Amalinsäure sofort mit Schwefel gemengt als dicker krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird filtriert, und die Säure durch Auskochen mit grossen Mengen Wassers gelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich in rein weissen kleinen Prismen ab. Man erhält 60 Procent der theoretischen Menge an reinem Produkt."

Im Verlaufe der Arbeit erwies sich die Reduktion des Dimethylalloxans zu Amalinsäure mit Zinnchlorür als schneller zum Ziele führend. Man versezt zu diesem Zwecke die durch Oxydation des Caffeïns gewonnene salzsaure Lösung, ohne sie zu verdünnen, unter Umschütteln mit festem Zinnchlorür. Es scheidet sich die Amalinsäure sofort als weisser schwerer Niederschlag ab, während die vorher intensiv gelbe Lösung entfärbt wird. Man fährt dann unter häufigem Umrühren mit dem Zusatz von Zinnchlorür fort. Die Reduktion ist beendet, sobald die Lösung sich wieder gelb zu färben beginnt. Der Niederschlag wird abgepresst und auf dem Filter ausgewaschen. Bei Vermeidung eines Ueberschusses von Zinnchlorür erhält man ein vollkommen aschefreies weisses Produkt, bei zu reichlichem Zusatz desselben ist die sich ausscheidende Amalinsäure gelb gefärbt. 100 gr Caffeïn geben so 72 gr Amalinsäure, etwa 82 Procent der theoretischen Ausbeute entsprechend. Dies verbesserte Resultat erklärt sich durch die Vermeidung der Verluste, die man beim Kochen der Amalinsäure mit Wasser erleidet. Schon bei kurzer Einwirkung der Siedehitze findet, wie Maly und Andreasch[1] nachgewiesen haben, ein teilweiser Zerfall, bei längerer eine

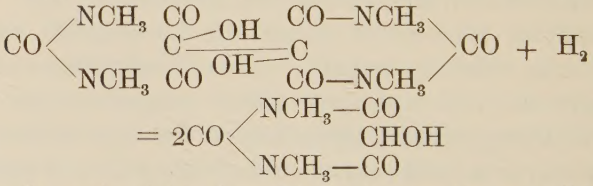
[1] Monatshefte für Chemie III.

vollständige Zersetzung in Kohlensäure und Dimethyloxamid statt.

Zur Darstellung des Dimethylalloxans aus der Amalinsäure rührt man dieselbe mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an, und versetzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit koncentrierter Salpetersäure, solange bis eine klare Lösung entstanden ist. Dabei findet heftiges Aufschäumen und Entwickelung von Stickoxyden statt. Beim Erkalten scheidet sich das Dimethylalloxan in klaren harten Krystallmassen ab. Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge erhält man eine zweite Krystallisation.

Dimethyldialursäure.

Die Dimethyldialursäure ist das nächste Reduktionsprodukt der Amalinsäure und entsteht aus ihr nach folgendem Schema:

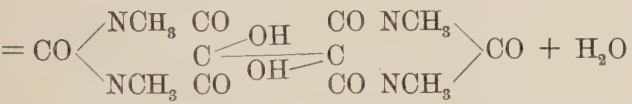


Sie entspricht der Dialursäure, die von Liebig und Wöhler entdeckt worden ist. Sie stellten dieselbe dar (Annalen 26, Seite 276) durch Reduktion des Alloxantins mit Schwefelwasserstoff in siedender Lösung. Baeyer[1] gewann sie durch Reduktion des Alloxans mit Zinnchlorür. Die Existenz der Dimethyldialursäure ist bereits von Maly und Andreasch[2] erkannt worden. Sie fanden, dass beim Einleiten von Schwefel-

[1] Annalen 127, Seite 12.

[2] Monatshefte für Chemie III.

wasserstoff in eine heisse Lösung von Amalinsäure Schwefelausscheidung stattfindet und bewiesen das Vorhandensein von Dimethyldialursäure in der Lösung durch Zusatz von Dimethylalloxan in äquivalenter Menge. Es schied sich dann Amalinsäure aus, ein Verhalten, analog dem der Dialursäure, die mit Alloxan auch sofort Alloxantin bildet. Diese Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Einen Versuch zur Isolierung der Dimethyldialursäure haben Maly und Andreasch nicht gemacht. Es ist auch auf diesem Wege nicht möglich, ein reines Produkt zu erhalten. Beim Erkalten einer durch Reduktion der heiss gelösten Amalinsäure hergestellten Lösung von Dimethyldialursäure findet infolge der grösseren Löslichkeit der letzteren keine Krystallisation statt, während beim Abdampfen, selbst im Vakuum, teilweise Zersetzung unter Braunfärbung eintritt. Andererseits erzielt man ebenfalls kein günstiges Resultat, wenn man Amalinsäure in grösserer Menge in Wasser suspendiert und nun unter andauerndem Erhitzen mit Schwefelwasserstoff behandelt, solange bis alles in Lösung gegangen ist. Es gelingt überhaupt nicht, die Reduktion zu Ende zu führen, da der ausgeschiedene Schwefel die Amalinsäure umhüllt und so der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht; ferner tritt auch hier erhebliche Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Mit Zinnchlorür analog dem Baeyerschen[1] Verfahren zur Herstellung der Dialursäure lässt sich Dimethylalloxan nicht zu Dimethyldialursäure reducieren. Unter den von Baeyer angewandten Verdünnungsverhältnissen findet überhaupt keine Einwirkung statt; erst in koncentrierterer Lösung wirkt Zinnchlorür reducierend, führt dann aber nur bis zur Amalinsäure.

Am besten gelingt die Darstellung der Dimethyldialursäure durch Reduktion der Amalinsäure mit wenig Natriumamalgam. Man rührt dieselbe zu diesem Zwecke mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an und trägt unter kräftigem Schütteln nach und nach kleine Stückchen von $2^1/_2$ procentigem Amalgam ein. Die Masse färbt sich zunächst tiefviolett und erstarrt allmählich. Durch Zusatz von wenig Wasser muss sie in dickflüssigem Zustande erhalten werden, ebenso muss man Erwärmung durch zeitweises Kühlen verhindern. — Bei weiterer Einwirkung färbt sich die anfangs violette Masse wieder heller; wenn dieselbe farblos geworden ist und sich auf erneuerten Zusatz von Amalgam nicht mehr färbt, ist die Reduktion beendet. Man löst nun die breiige Masse in verdünnter heisser Salzsäure und filtriert schnell. Beim Erkalten krystallisiert die Dimethyldialursäure in derben Prismen aus. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und sofort in einen Vakuumexsiccator gebracht. Man muss alle Operationen möglichst beschleunigen, da die Dimethyldialursäure sehr empfindlich

[1] Annalen 127, Seite 12.

ist. In feuchtem Zustand färbt sie sich an der Luft in kürzester Zeit rot, trocken ist sie haltbarer. Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

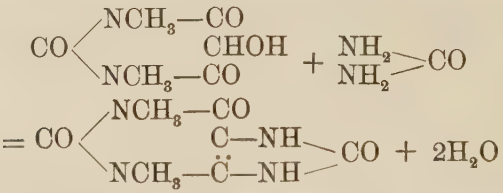
Analyse: 0,2577 gr gaben 0,3951 gr CO_2 und 0,1089 gr H_2O. Berechnet für $C_6H_8O_4N_2$ C=41,86 %; H=4,65 %; gefunden C=41,79 %; H=4,69 %.

Die Dimethyldialursäure ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol garnicht löslich. Beim Erhitzen im Kapillarrohr färbt sie sich bei etwa 100° rot, und schmilzt gegen 170° unter Zersetzung. Silberlösung ebenso Fehlingsche Lösung werden von ihr in der Kälte reduciert. Die reine Säure scheint mit Barytwasser keine Färbung zu geben. Bei eben bereiteter ist dieselbe sehr gering, wahrscheinlich von einem Gehalt von Amalinsäure herrührend, von der die Dimethyldialursäure ganz zu trennen, unmöglich erscheint. Wird sie jedoch einige Zeit der Luft ausgesetzt, so färbt sie sich mit Barytwasser intensiv violett. Der Uebergang zu Amalinsäure lässt sich so genau verfolgen, bei feuchter Substanz geht er sehr schnell von statten, bei trockener verläuft er langsamer.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten der Dimethyldialursäure ist die Dialursäure beständiger. Liebig und Wöhler ist die leichte Oxydationsfähigkeit derselben überhaupt entgangen; erst Baeyer machte darauf aufmerksam, dass ein allmählicher Uebergang in Alloxantin stattfinde. Der Eintritt der beiden Methylgruppen hat die Verbindung also zu einer erheblich unbeständigeren gemacht, eine Erscheinung,

die an verschiedenen Körpern der Dimethylreihe zu beobachten ist.

Ein Versuch, Dimethyldialursäure mit Harnstoff zu Dimethylharnsäure zu kondensieren, gemäss der Formel



misslang. Beide Substanzen wurden in molekularen Mengen in koncentrierter Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Es entwickelten sich reichliche Mengen von schwefliger Säure und beim Verdünnen mit Wasser fiel Amalinsäure aus. Die Wirkung der Schwefelsäure war also nur oxydierend.

Die Dimethyldialursäure hat ausgeprägt saure Eigenschaften. Ihre Lösung rötet Lakmus und macht aus Karbonaten Kohlensäure frei. Mit Basen verbindet sie sich zu Salzen, in denen sie als einbasische Säure fungiert.

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in verdünnter kalter Kalilauge und Fällen mit Alkohol. Es scheidet sich dann in voluminösen Flocken ab, die ausserordentlich unbeständig sind. In feuchtem Zustande färben sie sich an der Luft in wenigen Sekunden tiefblau. Man muss daher das Salz möglichst rasch absaugen, mit Alkohol und Aether waschen und in einem evakuierten Exsiccator trocknen. In trockenem Zustande ist es haltbarer. Es ist im Wasser sehr leicht löslich.

Analyse: 0,3225 gr gaben 0,1350 gr K_2SO_4. Berechnet für $C_6H_7N_2O_4K$ K = 18,57; gefunden K = 18,70.

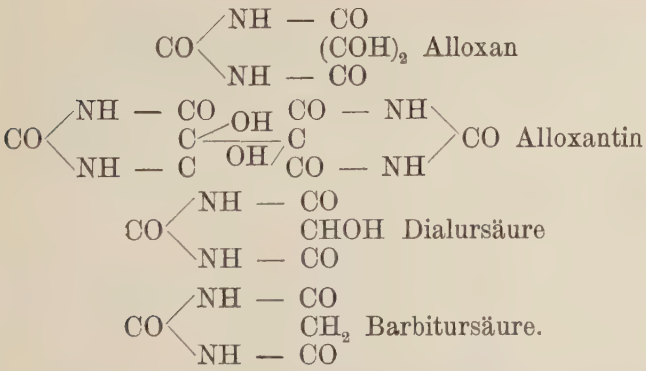
Das Bariumsalz wurde durch doppelte Umsetzung zwischen dem Kalisalz und Chlorbarium hergestellt. Man erhält es in mikroskopischen Krystallen, wenn man eine gesättigte Lösung von dimethyldialursaurem Kalium mit Chlorbarium versetzt. Es ist in Wasser schwer löslich und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 105° verliert.

Analyse: 0,2258 gr verloren 0,0158 gr H_2O. Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O_8Ba + 2\ H_2O$ $H_2O = 6{,}9\,\%$; gefunden $H_2O = 6{,}9\,\%$.

0,2100 gr gaben 0,1456 $BaSO_4$. Berechnet für das wasserfreie Salz Ba = 28,60; gefunden Ba = 28,75 %.

Dichlordimethylbarbitursäure.

Die letzte Reduktionsstufe des Alloxans ist die Barbitursäure. Man erhält, vom Alloxan ausgehend, folgende Reihe durch allmähliche Beseitigung der Hydroxyle



Die analoge Stufenfolge existiert auch in den Dimethylderivaten. Direkte Reduktion führt in beiden Reihen nur bis zur Dialursäure, der vollständige Aus-

tausch der Hydroxyle gegen Wasserstoff zur Gewinnung der Barbitursäure ist nur indirekt möglich und zwar durch Rückwärtssubstitution der entsprechenden Dihalogenverbindung. Baeyer, der erste Darsteller der Barbitursäure, gewann dieselbe aus der Dibrombarbitursäure[1] und stellte diese letztere dar durch Einwirkung von Brom auf Violursäure oder Diliursäure. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung.

$$CO\begin{cases} NH - CO \\ \quad\quad CNOH \\ NH - CO \end{cases} + Br_4$$

$$= CO\begin{cases} NH - CO \\ \quad\quad CBr_2 \\ NH - CO \end{cases} + NOBr + HBr$$

$$CO\begin{cases} NH - CO \\ \quad\quad CHNO_2 \\ NH - CO \end{cases} + Br_4$$

$$= CO\begin{cases} NH - CO \\ \quad\quad CBr \\ NH - CO \end{cases} + NO_2Br + HBr.$$

Zur Darstellung der Dimethylbarbitursäure wurde ein kürzerer Weg versucht. Es gelang direkt aus Amalinsäure durch Einwirkung von Chlorphosphor die Dichlordimethylbarbitursäure $CO\begin{cases} NCH_3 - CO \\ \quad\quad Cl_2 \\ NCH_3 - CO \end{cases}$ herzustellen.

Man verfährt zu diesem Zwecke folgendermassen.

Amalinsäure wird mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid gemischt, und im Oelbade (die Temperatur des Oeles gemessen) auf 180° erhitzt. Es tritt eine heftige Reaktion ein, die Masse schäumt

[1] Annalen 127, 229.

auf und schmilzt allmählich zusammen. Man erhält noch einige Zeit auf dieser Temperatur und lässt dann erkalten. Die erstarrte Schmelze wird in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung in zierlichen Nadeln aus, die schwach gelb gefärbt sind. Durch nochmalige Krystallisation erhält man sie rein weiss. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: 0,2374 gr gaben 0,2819 gr CO_2 und 0,0578 gr H_2O. — 0,3222 gr gaben 0,4086 gr AgCl. Berechnet für $C_6H_6N_2O_3Cl_2$ C = 32,00%; H = 2,66%; Cl = 31,55%; gefunden C = 32,30%; H = 2,70%; Cl = 31,44%.

Die Dichlordimethylbarbitursäure schmilzt scharf bei 157° (unkorrigiert). Sie ist in Alkohol leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten desselben scheidet sich der reine Körper in grossen, wohlausgebildeten Prismen ab. In Wasser löst sie sich schwer; bei längerem Kochen der wässrigen Lösung wird Chlorwasserstoff abgespalten, in der Lösung kann dann Dimethylalloxan nachgewiesen werden. Noch leichter erfolgt diese Abspaltung beim Kochen mit Alkalien, Silberoxyd führt sie sofort herbei.

Es ist nicht möglich, die Halogenatome gegen andere Gruppen auszutauschen. Schon Baeyer hatte nachgewiesen, dass es durch Einwirkung von Zinkaethyl oder Cyankalium auf Dibrombarbitursäure nicht gelingt, einen Aethyl- oder Cyanrest in den Alloxanring einzuführen. In der Dimethylreihe wurde jetzt versucht, Chlor gegen Schwefel auszutauschen; aber auch hier ohne Erfolg. Als eine alkoholische Lösung von Dichlordimethylbarbitursäure mit Kaliumsulfhydrat versetzt wurde, bildete sich unter Entwicklung von

Schwefelwasserstoff Chlorkalium, Schwefel und dimethylbarbitursaures Kalium. Die Umsetzung hatte offenbar nach folgender Gleichung stattgefunden.

$$CO\begin{cases} NCH_3 - CO \\ \qquad\qquad CCl_2 + 3KHS \\ NCH_3 - CO \end{cases}$$

$$= CO\begin{cases} NCH_3 - CO \\ \qquad\qquad CHK + H_2S + 2KCl + S_2 \\ NCH_3 - CO \end{cases}$$

Bei Anwendung von Schwefelkalium verlief die Reaktion ebenso.

Dimethylbarbitursäure.

Man erhält die Dimethylbarbitursäure aus ihrer Dichlorverbindung durch Reduktion. Dieselbe ist sehr bequem auszuführen unter Anwendung von Jodphosphonium. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Dichlorverbindung mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, und setzt nach und nach Jodphosphonium in kleinen Stückchen hinzu, solange bis eine farblose Lösung entstanden ist. Man bringt diese dann in einen Fraktionierkolben, destilliert die Jodwasserstoffsäure ab, und erhitzt den Rückstand bis ungefähr 160°. Beim Erkalten erstarrt er zu einer festen Masse, die in wenig heissem Wasser gelöst wird. Beim Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen feiner schwach gelb gefärbter Nadeln aus, die durch nochmalige Krystallisation blendend weiss erhalten werden.

Die Dimethylbarbitursäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie erwies sich nach Schmelzpunkt (123°) und Eigenschaften als identisch mit der

von Mulder[1] bereits synthetisch durch Kondensation von Dimethylharnstoff mit Malonsäure vermittels Phosphoroxychlorid hergestellten. Eine Analyse ergab die erwarteten Resultate:

Analyse: 0,2124 gr gaben 0,3580 gr CO_2 und 0,0998 gr H_2O. Berechnet für $C_6H_8N_2O_3$ C = 46,15%; H = 5,12%; gefunden C = 45,94%; H = 5,22%.

Zur näheren Charakterisierung der Dimethylbarbitursäure wurde das Kaliumsalz dargesellt. Man erhält es, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Kalilauge versetzt, als eine lockere aus einzelnen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und färbt sich beim Erhitzen auf 100° rot.

Analyse: 0,1927 gr gaben 0,0872 gr K_2SO_4. Berechnet für $C_6H_7N_2O_3K$ K = 20,10%; gefunden K = 20,24%.

Die Dimethylbarbitursäure fungiert in dem Kaliumsalz also als einbasische Säure. Sie gleicht in dieser Beziehung der Barbitursäure, die auch in den meisten Fällen nur ein Wasserstoffatom gegen Metall austauscht.

An die Darstellung der Dimethylbarbitursäure schlossen sich Versuche, auf einem neuen Wege zu Derivaten eines ungesättigten Alloxanringes zu gelangen. Die Leichtigkeit, mit der Phosphorpentachlorid auf Amalinsäure einwirkte, liess hoffen, dass es unter geeigneten Bedingungen gelingen würde, höher chlorierte Alloxanderivate darzustellen. Von ihnen aus hätte man dann vielleicht zu uracylähnlichen Verbindungen kommen können.

---

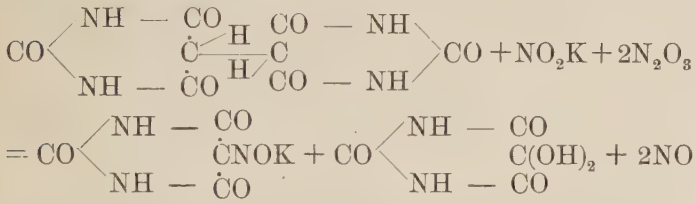
[1] Berichte 12, 466.

Zunächst wurde die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Amalinsäure untersucht. Beim Erhitzen auf 180° im Einschlussrohr entstand nur Dichlordimethylbarbitursäure, bei höherer Temperatur trat Verkohlung ein. Auch ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid gab keine besseren Resultate. Bei niederer Temperatur entstand ebenfalls nur Dichlordimethylbarbitursäure, bei höherer Temperatur fand eine vollständige Sprengung des Alloxanringes statt. Das Reaktionsprodukt, welches nicht mehr die Amalinsäurereaktion gab, schied beim Zersetzen mit Wasser einen ölartigen Körper ab, aus welchem durch Fraktionieren eine krystallisierende Verbindung von intensiv stechendem Acetamidgeruch isoliert wurde. Aus Schmelzpunkt und Eigenschaften wurde sie als Dichloracetamid identificiert. — Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist nur das mittlere Sauerstoffatom im Alloxanring beweglich, die übrigen besitzen eine merkwürdige Widerstandskraft. Chlorphosphor gegenüber scheinen sie vollkommen unangreifbar zu sein.

Schliesslich wurde noch ein Versuch gemacht, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylbarbitursäure zu einem Uracylderivat zu kommen, in der Hoffnung, ein Sauerstoff- und Wasserstoffatom würden zusammen als Hydroxyl durch Chlor ersetzt werden. Phosphorpentachlorid wirkte jedoch nicht in dem erwarteten Sinne; es fand nur Substitution statt und es entstand die schon unter den verschiedensten Bedingungen erhaltene Dichlordimethylbarbitursäure. Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid konnte eine Einwirkung überhaupt nicht erzielt werden.

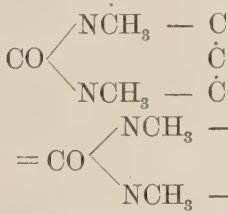
Dimethylviolursäure.

Durch Eintritt der Nitrosogruppe in den Alloxanring entsteht die Violursäure. Baeyer,[1] der erste Entdecker dieser durch ihre intensiv gefärbten Salze charakterisierten Verbindung, stellte sie dar durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf Hydurilsäure bei Gegenwart von Essigsäure. Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Es lag wegen des ketonartigen Charakters des mittleren Sauerstoffatoms nahe, die Violursäure als Oxim zu betrachten, und sie durch Kondensation von Hydroxylamin mit Alloxan herzustellen, ein Verfahren, das zuerst Ceresole[2] anwandte und das sich auch in der Dimethylreihe als ausserordentlich bequem erwies.

Die Dimethylviolursäure entsteht dabei nach folgendem Schema:



Man löst zu ihrer Darstellung Dimethylalloxan und salzsaures Hydroxylamin in molekularen Mengen

[1] Annalen 127, 200.

[2] Berichte 16, 1133.

in möglichst wenig kaltem Wasser. Innerhalb 24 Stunden scheiden sich wohlausgebildete, harte quadratische Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 124° besassen. Die Dimethylviolursäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Alkohol, der sie in der Kälte sehr wenig, in der Hitze ziemlich reichlich löst. Beim Abkühlen scheidet sie sich dann in feinen Nadeln aus. Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Analyse: 0,2054 gr gaben 0,2924 gr CO_2 und 0,0720 gr H_2O. Berechnet für $C_6H_7N_3O_4$ C = 38,91 % H = 3,78 %; gefunden C = 38,80 % H = 3,89 %.

Erhitzt man die Dimethylviolursäure mit Salzsäure, so wird Hydroxylamin abgespalten. In der Lösung kann Dimethylalloxan nachgewiesen werden. Reducierende Substanzen, z. B. Jodwasserstoffsäure, verwandeln sie in Dimethyluramil. Sie hat stark saure Eigenschaften; aus Karbonaten macht sie Kohlensäure frei, und verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisierten, intensiv gefärbten Salzen.

Das Kaliumsalz erhält man am besten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit reiner Kalilauge versetzt. Es scheidet sich dann in flockigen Massen aus, die eine intensiv violette Färbung besitzen. In Wasser ist es leicht, in Alkohol garnicht löslich. Durch Zusatz von viel Kalilauge wird es aus der wässrigen Lösung zunächst gefällt, dann tritt Entfärbung und Zersetzung ein. Wenig Kalilauge führt zwar keine Fällung, aber auch allmähliche Zersetzung herbei. Beim Erwärmen tritt dieselbe sofort ein. Das Salz ist somit Kalilauge gegenüber sehr unbeständig;

man thut also gut, bei der Darstellung desselben einen Ueberschuss möglichst zu vermeiden.

Diese Eigenschaften des Kalisalzes erklären auch das Verhalten der freien Säure gegenüber Kalihydrat. Behandelt man sie mit einer koncentrierten Lösung desselben, so tritt keine Violettfärbung, also keine Salzbildung ein. Allmählich findet farblose Lösung, somit Zersetzung statt. Bei Anwendung von verdünnter Kalilauge zeigt sich vorübergehende Violettfärbung, dann tritt ebenfalls Zersetzung ein. Durch Erwärmen wird dieselbe sofort herbeigeführt.

Analyse: 0,3521 gr gaben 0,1377 gr K_2SO_4. Berechnet für $C_6H_6N_3O_4K$ $K = 17{,}48\%$; gefunden $K = 17{,}55\%$.

Das Verhalten und die Färbung des Natronsalzes ist dem des Kalisalzes vollkommen analog.

Das Ammoniumsalz wurde durch Zusatz von Ammoniak zu der heissen gesättigten Lösung der Säure in Alkohol dargestellt. Beim Abkühlen schied es sich in voluminösen Massen aus. In Wasser ist es sehr leicht löslich und krystallisiert daraus mit einem Molekül Wasser. Es besitzt eine tiefrote Farbe, die beim Erhitzen in hellrot übergeht.

Analyse: 0,2378 gr verloren bei 105° 0,0198 gr H_2O. Berechnet für $C_6H_{10}N_4O_4 + H_2O$ $H_2O = 8{,}18\%$; gefunden $H_2O = 8{,}32\%$.

0,2456 gr der wasserfreien Substanz gaben bei 15° und 759 mm 58,8 ccm N. Berechnet $N = 27{,}72\%$; gefunden $N = 27{,}86\%$.

Durch doppelte Umsetzung zwischen Chlorbarium und einer gesättigten Lösung von dimethylviolursaurem Kalium entsteht das Barytsalz. Es scheidet sich als schwerer roter Niederschlag ab. In kaltem

Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich. Es enthält ein Molekül Krystallwasser und verliert es bei 105°.

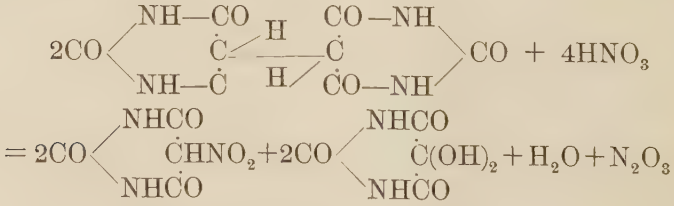
Analyse: 0,2254 gr verloren 0,0079 gr H_2O. Berechnet für $C_{12}H_{12}N_6O_8Ba + H_2O$ $H_2O = 3{,}44\%$; gefunden $H_2O = 3{,}50\%$.

0,2175 gr gaben 0,1013 gr $BaSO_4$. Berechnet für die wasserfreie Verbindung $Ba = 27{,}12\%$; gefunden $Ba = 27{,}38\%$.

Auch die Salze der Schwermetalle zeichnen sich durch ihre intensive Färbung aus. Das Bleisalz ist rot, ebenfalls das Mangansalz, beide sind in Wasser schwer löslich. Das Kupfersalz ist grünlich gelb gefärbt.

Dimethylnitrobarbitursäure.

Die Dimethylnitrobarbitursäure erhält man aus Dimethylviolursäure durch Behandeln mit Salpetersäure. Sie entspricht der von Baeyer dargestellten Nitrobarbitursäure (Dilitursäure), die durch Erwärmen von Hydurilsäure mit Salpetersäure gewonnen wurde. Dabei entsteht sie neben Alloxan nach folgendem Schema:



In der Dimethylreihe wurde sie bequem aus Dimethylviolursäure erhalten. Man trägt dieselbe zu diesem Zwecke in etwa 2 Teile heisse koncentrierte Salpetersäure in kleinen Portionen ein. Es erfolgt

jedesmal heftiges Aufschäumen unter Entwicklung reichlicher Mengen von braunen Gasen. Zum Schlusse erwärmt man auf dem Wasserbade solange, als sich noch Stickoxyde entwickeln. Die vorher dunkel gefärbte Füssigkeit nimmt dann eine rein gelbe Farbe an. Beim Erkalten scheidet sich die Dimethylnitrobarbitursäure zum Teil aus, vollständig erhält man sie, wenn man die salpetersaure Lösung mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Sie bildet dann einen dicken weissen Niederschlag, der abgesaugt und ausgewaschen wird. Zur Reinigung löst man ihn in möglichst wenig kaltem Aceton und filtriert von dem ungelösten Rückstand ab. Beim Verdunsten des Acetons bleibt sie als eine mikrokrystallinische weisse Masse zurück, die bei 148° ohne Zersetzung schmilzt. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Essigäther und Aceton. Durch Reduktion geht sie in Dimethyluramil über.

Analyse: 0,2038 gr gaben bei 17° und 765 mm 37,1 ccm N. Berechnet für $C_6H_7N_3O_5$ N=20,89%; gefunden N=21,24%.

Die Dimethylnitrobarbitursäure hat stark saure Eigenschaften und bildet Salze, in denen sie als einbasische Säure fungiert. In Alkalien löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, ein Ueberschuss von Alkali wirkt jedoch auf das entstehende Salz unter Entfärbung zersetzend.

Das Natronsalz wurde durch Lösen der Säure in einer wässrigen heissen Lösung von Natriumkarbonat hergestellt. Beim Erkalten schieden sich zierliche gelbe Prismen aus, die durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt wurden. Es ist in Wasser leicht löslich und enthält 4 Moleküle Krystallwasser.

Die ausserordentliche Beständigkeit selbst starken Säuren gegenüber, die Baeyer an den Salzen der Nitrobarbitursäure hervorhebt, konnte in der Dimithylreihe nicht beobachtet werden. Das Natronsalz wird leicht schon durch verdünnte Säuren zersetzt.

Analyse: 0,2482 gr verloren 0,0615 gr H_2O. Berechnet für $C_6H_6N_3O_5Na + 4H_2O$ $H_2O = 24{,}57\,\%$; gefunden $H_2O = 24{,}80\,\%$.

0,2563 gr des entwässerten Salzes gaben 0,0832 gr Na_2SO_4. Berechnet $Na = 10{,}31\,\%$; gefunden $Na = 10{,}52\,\%$.

Dimethylthionursäure.

Durch Kondensation von Alloxan mit schwefligsaurem Ammonium erhielten Liebig und Wöhler[1] einen Amidosufoabkömmling desselben, das Ammoniumsalz der Thionursäure, aus welchem durch Abspaltung von Schwefelsäure eines der interessantesten Alloxanderivate, das Uramil hergestellt wurde. Die analogen Körper wurden jetzt in der Dimethylreihe untersucht. Das Ammoniumsalz der Dimethylthionursäure entsteht beim Erhitzen von Dimethylalloxan mit schwefligsaurem Ammonium nach folgendem Schema:

$$CO\begin{cases} NCH_3—CO \\ \qquad C(OH_2) \\ NCH_3—CO \end{cases} + (NH_4)SO_3$$

$$= CO\begin{cases} NCH_3—CO \\ \qquad CHNHSO_3NH_4 \\ NCH_3—CO \end{cases} + 2H_2O$$

Zur Darstellung desselben sättigt man eine koncentrierte Ammoniaklösung mit schwefliger Säure, versetzt sie mit überschüssigem festem kohlensaurem Ammon und Dimethylalloxan, resp. der durch Oxydation von Amalinsäure entstandenen Lösung desselben und

[1] Annalen 26, 268.

erwärmt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich innerhalb 24 Stunden zierliche glänzende Nadeln ab, die mit einander in strahligen Büscheln vereinigt sind. Je verdünnter die Lösung, desto besser sind die Krystalle ausgebildet.

Das dimethylthionursaure Ammon besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden. Wenn die Lösung desselben, etwa infolge zu langen Erhitzens, zu koncentriert geworden ist, erfolgt oft gar keine Krystallisation. Schüttelt man sie dann heftig, so scheiden sich allmählich Krystallbüschel ab, bis plötzlich die ganze Masse erstarrt. Es ist in diesem Falle unmöglich, das Ammonsalz rein zu erhalten. Man erwärmt dann am besten die Masse wieder, bis sich alles gelöst hat, und verdünnt vorsichtig mit Wasser, solange, bis auf heftiges Schütteln keine Krystallisation erfolgt. Nach einiger Zeit scheiden sich nun aus dieser Lösung die reinen strahlenförmig vereinigten Krystalle ab.

Man thut gut, dieselbe Lösung von schwefligsaurem Ammon mehrere Mal zu benutzen, und die Darstellung des dimethylthionursauren Ammons in kleinen Portionen vorzunehmen. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, die Ausbeute ist daher bei der ersten Darstellung gering. Verwendet man jedoch die nunmehr an dimethylthionursaurem Ammon gesättigte, an schwefligsaurem Ammon noch nicht erschöpfte Lösung zum zweitenmale, so bessert sich die Ausbeute erheblich.

Das Ammoniumsalz krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser, die es bei 105° verliert; dabei färbt es sich dunkelrot.

Analyse: 0,8027 gr verloren 0,0955 gr H_2O. 0,2098 gr gaben 0,1811 gr CO_2 und 0,1017 gr H_2O. Berechnet für $C_6H_{12}N_4O_6S + 2H_2O$ $H_2O = 11{,}8\%$; $C = 23{,}68\%$; $H = 5{,}26\%$; gefunden $H_2O = 11{,}9\%$; $C = 23{,}53\%$; $H = 5{,}40\%$. 0,2732 gr der wasserfreien Substanz gaben bei 16° und 769 mm 49,4 ccm N. Berechnet $20{,}89\%$; gefunden $21{,}33\%$.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt das Ammonsalz bei etwa 180° unter vollständiger Zersetzung. Silbernitrat wird von ihm unter Spiegelbildung reduciert, mit Salzsäure behandelt, zerfällt es in Dimethyluramil und Schwefelsäure.

Versetzt man die Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium, so scheidet sich nach einigem Schütteln das Barytsalz in seidenglänzenden Krystallen ab, die in kaltem Wasser garnicht, in warmem sehr schwer löslich sind.

Analyse: 0,3599 gr gaben 0,2650 gr $BaSO_4$. Berechnet für $C_6H_7N_3O_6SBa$ $Ba = 35{,}4\%$; gefunden $Ba = 35{,}2\%$.

Die Dimethylthionursäure fungiert also im Barytsalz im Gegensatz zu ihrem Verhalten in Ammoniumsalz als zweibasische Säure; es ist sowohl das Wasserstoffatom der Sulfogruppe als auch der Imidwasserstoff durch Metall ersetzt.

Behandelt man das Bariumsalz mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure (1 Teil dimethylthionursaures Barium und 0,2 konc. Schwefelsäure) und filtriert von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat ab, so erhält man eine reine Lösung von Dimethylthionursäure. Es ist eine stark saure Flüssigkeit, die Lakmus rötet und aus Karbonaten Kohlensäure frei macht. Dampft man sie bei gewöhnlichem Druck ein, so zer-

setzt sie sich, es entsteht Schwefelsäure und Dimethyluramil. Unter vermindertem Druck lässt sie sich bis zu einem gewissen Grade koncentrieren, dann tritt ebenfalls Zersetzung ein. Bei freiwilliger Verdunstung im Vakuum bleibt die freie Dimethylthionursäure als eine gelbliche amorphe Masse zurück, die in Wasser leicht löslich ist.

Dimethyluramil.

Erhitzt man thionursaures Ammon mit Säuren, so wird Schwefelsäure abgespalten, es entsteht ein Amidoderivat des Alioxans, das Uramil. Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

$$CO\left\langle\begin{array}{l} NH-CO \\ \qquad\quad \dot{C}HNHSO_3NH_4 \\ NH-\dot{C}O \end{array}\right. + H_2O$$

$$= CO\left\langle\begin{array}{l} NH-CO \\ \qquad\quad \dot{C}HNH_2 \\ NH-\dot{C}O \end{array}\right. + SO_4HNH_4$$

Die analoge Spaltung erleidet dimethylthionursaures Ammon, es entsteht Dimethyluramil. Zur Darstellung desselben verfährt man folgendermassen:

Man löst ein Teil dimethylthionursaures Ammon in 4—5 Teilen rauchender Salzsäure und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Dann verdünnt man mit soviel Wasser, als zur Lösung der ausgeschiedenen Ammonsalze nötig ist und neutralisiert mit Ammoniumkarbonat. Es scheidet sich dann das Dimethyluramil in schneeweissen, seidenglänzenden Flocken aus, die abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Zur Analyse wurde die Substanz auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, und im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Analyse: 0,3221 gr gaben 0,4963 gr CO_2 und 0,1578 gr H_2O; 0,2249 gr gaben bei 15° und 759 mm 46,8 ccm N. Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$ C = 42,10%; H = 5,26%; N = 24,51%; gefunden C = 42,00%; H = 5,42%; N = 24,34%.

Das Dimethyluramil ist sehr unbeständig. In feuchtem Zustande färbt es sich an der Luft binnen wenigen Minuten dunkelrot; man muss daher alle Operationen bei seiner Darstellung möglichst beschleunigen. Trocken ist es haltbarer, aber auch dann tritt nach einigen Tagen Zersetzung ein. In Alkohol ist es garnicht, in kaltem Wasser schwer löslich; beim Erwärmen zeigt sich sofort intensive Rotfärbung, sodass ein Umkrystallisieren unmöglich ist. Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt es unter vollständiger Zersetzung bei ungefähr 200°. Silbernitrat und Fehlingsche Lösung werden augenblicklich reduciert. Von Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst, selbst von kohlensaurem Ammon. Ein Überschuss des letzteren ist also bei der Darstellung des Dimethyluramils zu vermeiden.

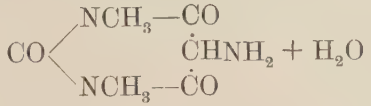
Eigentümlich ist sein Verhalten gegen Säuren. In der Kälte löst es sich in grosser Menge in ihnen auf, augenscheinlich unter Salzbildung. Jedoch sind diese entstehenden Salze sehr unbeständig und zerfallen leicht in ihre Komponenten. Versucht man, sie aus der sauren Lösung mit Alkohol zu fällen, so erhält man nur einen Niederschlag der freien Basis.

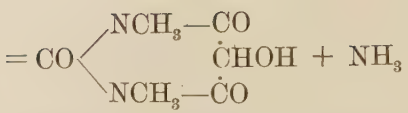
Das Chlorhydrat kann man isolieren, wenn man die salzsaure Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es scheiden sich dann kleine harte Krystalle aus, die jedoch sehr unbeständig sind und bereits im Vakuum Chlorwasserstoff abspalten. Eine Chlorbestimmung ergab einen viel zu niedrigen Wert.

Der basische Charakter des Dimethyluramils zeigt sich ferner in der Existenz eines Chloroplatinats. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so scheidet es sich nach einiger Zeit in Gestalt von gelben Prismen aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Es entsteht nur in koncentriert salzsaurer Lösung, bei ein wenig verdünnterer bildet es sich nicht.

Analyse: 0,4491 gr gaben 0,1167 gr Pt. Berechnet für $(C_6H_9O_3N_3HCl)_2PtCl_4$ Pt = 25,83%; gefunden Pt = 25,98%.

Während so Dimethyluramil sich in der Kälte Säuren gegenüber als beständig erweist, wird es in der Hitze von ihnen zersetzt. Kocht man z. B. die salzsaure Lösung einige Zeit und neutralisiert dann, so erhält man keine Fällung von Dimethyluramil. Beim Abkühlen scheidet sich Amalinsäure aus, während der Rückstand aus Chlorammonium besteht. Es wird also Ammoniak abgespalten. Erklärlich ist diese Reaktion unter Annahme einer vorübergehenden Bildung von Dimethyldialursäure, die dann durch Oxydation in Amalinsäure übergeht.

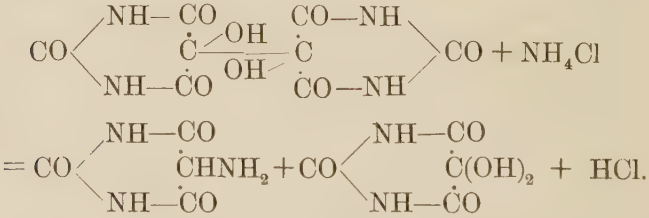




Schwefelsäure gegenüber findet diese Ammoniakspaltung teilweise schon in der Kälte statt.

Erklärlich ist dann auch die Erscheinung, dass beim Abdampfen der wässrigen Lösung von Dimethylthionursäure im Rückstand Amalinsäure nachgewiesen werden konnte. Das zunächst gebildete Dimethyluramil wurde von der zugleich abgespaltenen Schwefelsäure weiter zersetzt.

Aus dieser Unbeständigkeit erklärt sich dann ferner die durch Versuche festgestellte Unmöglichkeit, die von Liebig und Wöhler[1] zur Darstellung des Uramils benutzte Umsetzung zwischen Alloxantin und Chorammonium auf die Dimethylreihe zu übertragen. Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Es wird zugleich Salzsäure abgespalten und diese würde eine Rückbildung des Dimethyluramils zu Amalinsäure herbeiführen.

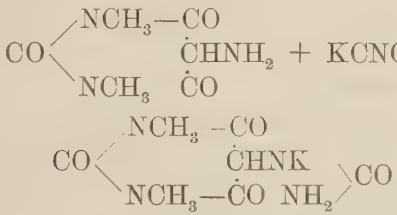
Dimethylpseudoharnsäure.

In der Hoffnung, Harnsäure aus ihren Derivaten wieder aufbauen zu können, hatten bereits Liebig und

[1] Annalen 26,310.

Wöhler[1] versucht, Uramil mit Cyansäure zu kondensieren. Sie nahmen an, beide Verbindungen würden sich unter Wasseraustritt vereinigen, sie hätten dann der empirischen Zusammensetzung nach Harnsäure erhalten müssen. Indessen glückte ihnen — sie leiteten Dämpfe von Cyansäure über Uramil — die Vereinigung beider nicht. Erst Baeyer[2] erzielte unter Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Resultate, es gelang ihm, durch Anwendung von cyansaurem Kali eine Kondensation herbeizuführen. Dabei erhielt er jedoch nicht Harnsäure, sondern eine um ein Molekül Wasser reichere Verbindung, die er Pseudoharnsäure nannte.

Die analoge Kondensation wurde jetzt in der Dimethylreihe ausgeführt. Sie geht nach folgendem Schema von statten:



Es entsteht das Kaliumsalz der Dimethylpseudoharnsäure.

Zur Darstellung desselben verfährt man folgendermassen:

Man versetzt eine gesättigte wässrige Lösung von am besten frischbereitetem Kaliumcyanat mit Dimethyluramil und erwärmt die anfangs tiefrote Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis sie farblos ge-

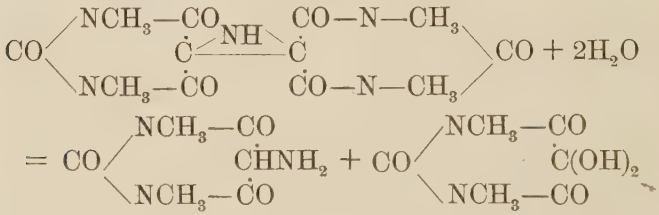
---

[1] Annalen 26.

[2] Annalen 127,3.

worden ist. Sollte sie sich bei Luftzutritt wieder röten, so fügt man noch cyansaures Kalium hinzu.

Die Kondensation verläuft ebenfalls glatt bei Anwendung von Dimethyluramil, das durch Oxydation bereits teilweise in Murexid übergegangen ist, da dieses unter dem Einfluss von Alkalien in Dimethyluramil und Dimethylalloxan gespalten wird:



Säuert man nun die so erhaltene, durch Abdampfen noch eingeengte Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure an, so scheidet sich die Dimethylpseudoharnsäure in kleinen weissen, äusserlich der Amalinsäure gleichenden Krystallen ab, die durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt werden. Bei verdünnterer Lösung findet die Abscheidung sehr langsam statt.

Die Dimethylpseudoharnsäure ist an der Luft beständig; beim Erhitzen auf 100° rötet sie sich und schmilzt im Kapillarrohr bei etwa 210° unter vollständiger Zersetzung. Zur Analyse wurde sie im Vakuum getrocknet.

Analyse: 0,3305 gr gaben 0,4740 gr CO_2 und 0,1385 gr H_2O. Berechnet für $C_7H_{10}N_4O_4$ C = 39,25%; H = 4,67%; gefunden C = 39,12%; H = 4,66%.

Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure wird sie in Dimethylalloxan und Harnstoff gespalten. Reducierende Substanzen wirken auf sie nicht ein. In

kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; andere Lösungsmittel nehmen sie nicht auf. Silberlösung wird schon in der Kälte langsam reduciert.

Die Dimethylpseudoharnsäure hat stark saure Eigenschaften, sie löst sich in Alkalien und zersetzt essigsaure und kohlensaure Salze. In ihren Salzen fungiert sie als einbasische Säure.

Das Kaliumsalz entsteht direkt bei der Kondensation von Dimethyluramil mit Kaliumcyanat. Beim Erkalten der stark eingedampften Lösung scheidet es sich in voluminösen Massen aus. In Wasser ist es leicht löslich, es gelingt daher erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren, es frei von kohlensauren Alkalien zu erhalten. Es enthält ein Molekül Krystallwasser und verliert es bei 105°.

Analyse: 0,4252 gr verloren 0,0284 gr H_2O. Berechnet für $C_7H_9N_4O_4K + H_2O$ $H_2O=6,6\%$; gefunden $H_2O=6,7\%$.

0,3988 gr des wasserfreien Salzes gaben 0,1383 gr K_2SO_4. Berechnet $K=15,47\%$; gefunden $K=15,65\%$.

Das Kupfersalz wurde durch doppelte Umsetzung zwischen dem Kaliumsalz und Kupfersulfat — beide in kalt gesättigter Lösung — gewonnen. Es scheidet sich dann sofort als eine hellgrüne lockere Masse ab, die in Wasser kaum, in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser und verliert sie bei 105°. Dabei geht die hellgrüne Farbe in gelblich braun über. Auch absoluter Alkohol wirkt wasserentziehend und verwandelt die helle Farbe des wasserhaltigen Salzes in die braune des wasserfreien.

Analyse: 0,3222 gr gaben 0,0221 gr H_2O. Berechnet für $(C_6H_9N_4O_4)_2Cu + 2H_2O$ H_2O=685 %; gefunden H_2O=6,97 %.

0,3001 gr des wasserfreien Salzes gaben 0,0487 CuO. Berechnet Cu=12,8 %; gefunden Cu=12,9 %.

Erhitzt man Dimethylpseudoharnsäure mit etwa dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid im Oelbade, so tritt bei ungefähr 120° eine heftige Reaktion ein. Die Masse schäumt auf und es entwickeln sich reichliche Mengen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Letzteres wurde in einer Vorlage aufgefangen und durch seinen Siedepunkt indentificiert. Der braun gefärbte Rückstand löst sich leicht in Alkohol. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein voluminöser hellgelber Niederschlag. Derselbe ist in heissem Alkohol leicht löslich, beim Abkühlen schied er sich wieder in amorphem Zusande ab. Der Körper gab die Amalinsäurereaktion und zeigte auch sonst die charakteristischen Eigenschaften der Harnsäurederivate, er löste sich in Alkalien und reducierte Silbernitrat. Sein Schmelzpunkt lag sehr hoch, über 260°. Eine qualitative Prüfung liess einen Chlorgehalt finden, eine quantitative Bestimmung ergab jedoch einen sehr niedrigen Wert. In reinem Zustande ist die Verbindung zweifellos chlorfrei, also augenscheinlich aus Dimethylpseudoharnsäure durch Wasserabspaltung entstanden. Es gelang nicht, den Körper rein darzustellen, wegen Mangels an Material musste die Untersuchung aufgegeben werden.

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit sind die Derivate des Dimethylalloxans untersucht worden. Sie gleichen im allgemeinen den analogen Verbindungen des Alloxans,

doch machen sich zwischen beiden Reihen auch erhebliche Unterschiede geltend. Unter diesen ist am augenfälligsten die grössere Unbeständigkeit der Dimethylverbindungen, z. B. findet der Uebergang in Murexid, also Bildung von Tetramethylpurpursäure bei ihnen sehr viel leichter statt als bei den nicht methylierten Alloxanderivaten. Dimethyluramil färbt sich an der Luft binnen wenigen Minuten intensiv rot, während Uramil eine durchaus beständige Verbindung ist und Purpursäure erst durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. Quecksilberoxyd bildet. Ein Umkrystallisieren des Dimethyluramils ist aus demselben Grunde nicht möglich, es tritt beim Erhitzen mit Wasser intensive Rotfärbung ein. Dimethyldialursäure rötet sich an der Luft ebenfalls augenblicklich, noch ausgeprägter zeigt sich diese leichte Oxydationsfähigksit bei den Alkalisalzen. Der Luft ausgesetzt färben sich diese binnen wenigen Sekunden intensiv violett, während die Salze der Dialursäure beständige Verbindungen sind. Ganz allgemein ist dieser leichte Uebergang in Purpursäure beim Erhitzen der Substanzen zu beobachten. Während die nichtmethylierten Alloxanderivate nach den Angaben von Liebig und Baeyer zur Analyse gewöhnlich bei 100 oder 120° getrocknet wurden, erwies sich dies in der Dimethylreihe als durchweg unmöglich. Selbst Verbindungen, die sonst sehr beständig sind, wie die Dimethylviolursäure und die Dimethylpseudoharnsäure, färbten sich beim Erhitzen auf 100° rot. Sie konnten stets nur im Vakuum getrocknet werden.

Die grössere Unbeständigkeit der Dimethylreihe zeigt sich auch in anderen Fällen. Amalinsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, schon nach kurzem

Kochen tritt Braunfärbung der Lösung ein, während beim Alloxantin eine ähnliche Beobachtung nicht gemacht ist. Uramil ist heissen Säuren gegenüber beständig und wird aus thionursaurem Ammon durch Kochen mit Salzsäure dargestellt; Dimethyluramil wird von Säuren in der Hitze zersetzt unter Ammoniakabspaltung. Ferner ist die Empfindlichkeit gegen Alkalien gesteigert. Bei der Darstellung der betreffenden Salze musste stets ein Ueberschuss von Alkali vermieden werden, weil derselbe auf das schon gebildete Salz zersetzend einwirkte. Dimethyluramil wird sogar schon von kohlensauren Alkalien, z. B. kohlensaurem Ammon zersetzt.

Eine Folge des Fehlens zweier Imidwasserstoffatome ist die schwächere Säurenatur der Dimethylreihe. Die Fähigkeit, Essigsäure aus ihren Salzen frei zu machen, konnte ausser bei der Dimethylpseudoharnsäure nirgends konstatiert werden. Die Salze konnten daher nicht, wie das vielfach bei den nicht methylierten Alloxanderivaten geschehen ist, durch Umsetzung mit Acetaten hergestellt werden. Dem entspricht die erhöhte Basicität des Amidokörpers, des Dimethyluramils. Während Uramil aus saurer Lösung auskrystallisiert und daher erheblich basische Eigenschaften nicht besitzen kann, sind dieselben in der Dimethylverbindung sehr ausgeprägt. Dimethyluramil bildet z. B. ein krystallisierendes Chlorhydrat und ein Chloroplatinat.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde in der Mitte des Sommersemesters 1893 im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin begonnen und ebendaselbst im Wintersemester 1893/94 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Fischer zu danken für das unermüdliche Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, durch die er meine Arbeit gefördert hat.

Thesen.

I.

Es ist nicht anzunehmen, dass die in den Pflanzen vorkommenden Zuckerarten durch Polymerisation aus zunächst gebildetem Formaldehyd entstehen.

II.

Dem Cocaïn kommt die Merlingsche Konstitutionsformel zu.

III.

Nach den heutigen Erfahrungen ist es nicht möglich, eine definitive Formel für das Benzol aufzustellen.

Vita.

Natus sum, Gualtherus Techow, Ortelsburgensis, die XV mensis Martii a. h. s. LXX patre Arminio, matre Helena e gente Roepell, quos adhuc vivos esse magnopere laetor. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis in oppido Lyck imbutus, cum inferiores classes in gymnasio Tilsitiano frequentavissem, in gymnasio Berolinensi, quod dicitur „Friedrichs-Gymnasium", receptus sum. Domicilio mutato gymnasium Vratislaviense ad St. Mariam Magdalenam adii ibique auctumno anni LXXXX maturitatis testimonium adeptus, per septem semestria in universitatibus Friburgensi, Heidelbergensi, Berolinensi studia persecutus sum philosophica, chemica, physica, mineralogica.

Docuerunt me viri clarissimi:

Du Bois-Reymond, Claus, Ebbinghaus, Fischer, Gabriel, Hirschwald, Jannasch, Kossel, Landolt, Liebermann, V. Meyer, Paulsen, Ruedorf, de Treitschke, Warburg.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas semperque habebo.